

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 2 月 23 日 (23.02.2006)

PCT

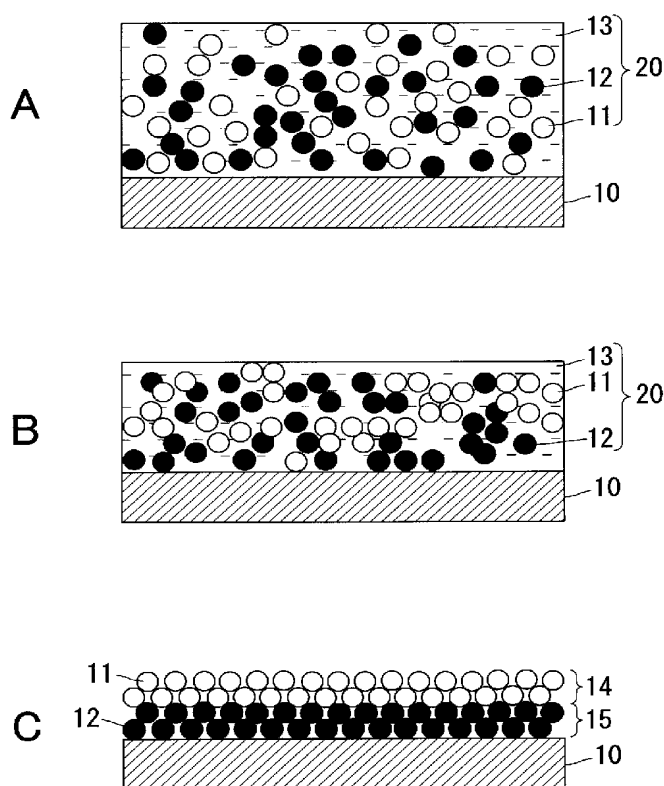
(10) 国際公開番号
WO 2006/019133 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/336 (2006.01) H01L 21/368 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015063
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-240468 2004 年 8 月 20 日 (20.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川徹 (NAKAGAWA, Tohru).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 1 号 トモエマリオンビル 7 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: COATING LIQUID FOR FORMING ORGANIC MULTILAYER FILM, METHOD FOR MANUFACTURING FIELD EFFECT TRANSISTOR, AND FIELD EFFECT TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 有機積層膜を形成するための塗液、電界効果トランジスタの製造方法、および電界効果トランジスタ



(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a field effect transistor which comprises a step for applying a coating liquid (20) containing a solvent (13) and first and second organic molecules (11, 12) dissolved in the solvent (13), and a step for forming a first layer mainly containing the first organic molecules (11) and a second layer adjacent to the first layer and mainly containing the second organic molecules (12) by removing the solvent (13) from the applied coating liquid (20). The first organic molecules (11) are composed of a semiconductor material or a precursor of a semiconductor material, while the second organic molecules (12) are composed of an insulating material or a precursor of an insulating material. The first organic molecules (11) and the second organic molecules (12) are not compatible with each other.

(57) 要約: 本発明の電界効果トランジスタの製造方法は、溶媒 13 と、溶媒 13 に溶解された第 1 および第 2 の有機分子 11 および 12 とを含む塗液 20 を塗布する工程と、塗布された塗液 20 中の溶媒 13 を除去することによって、第 1 の有機分子 11 を主成分とする第 1 の層と、第 1 の層に隣接し、第 2 の有機分子 12 を主成分とする第 2 の層とを形成する工程とを含む。第 1 の有機分子 11 は、半導体材料または半導体材料の前駆体であり、第 2 の有機分子 12 は、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体である。第 1 の

有機分子 11 と第 2 の有機分子 12 とは互いに相溶性が無い。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

有機積層膜を形成するための塗液、電界効果トランジスタの製造方法、
および電界効果トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体層と有機絶縁層との積層膜を形成するための塗液、およびそれを用いた電界効果トランジスタの製造方法、ならびに電界効果トランジスタに関する。

背景技術

[0002] 電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor。以下、「FET」と記す場合がある)は、ソース電極とドレイン電極との間を流れる電流値をゲート電極の電圧によって制御する電子素子である。

[0003] 本明細書では、ゲート絶縁層と、ゲート絶縁層に隣接しチャネル領域として機能する半導体層との両方が有機材料によって構成されるFETを、有機電界効果トランジスタという場合がある。有機材料の薄膜は室温付近で基板上に形成可能であり、また機械的柔軟性もある。そのため、有機FETは、耐熱性がなく柔らかいプラスチック基板に形成することが可能であり、次世代の携帯情報機器用の基幹部品として期待されている。

[0004] 有機薄膜を基板上に形成する方法には、真空蒸着法と溶液塗布法とがある。溶液塗布法は、常圧雰囲気下で有機薄膜を形成できるので、真空装置を用いる真空蒸着法に比べて低コストで有機電界効果トランジスタ(以下、「有機FET」と記す場合がある)を作ることができるものと期待されている。

[0005] 現在までに、溶液塗布法を用いた様々な有機FETが開発されているが、現時点において実用化されているものはまだ少ない。溶液塗布法によって絶縁層と半導体層とを形成する場合、有機絶縁体材料および有機半導体材料の一方が溶解された第1の溶液を塗布し乾燥させて第1の層を形成したのち、他方の材料が溶解された第2の溶液を第1の層に塗布し乾燥させて第2の層を形成する。このような溶液塗布法では、相互溶解が生じる場合がある。

- [0006] 相互溶解とは、第1の層に第2の溶液を塗布したときに、第1の層が第2の溶液中に溶け出す現象をいう。一般に、有機絶縁体材料および有機半導体材料をよく溶かす溶媒は似ているため、相互溶解を防止するためには、有機絶縁体材料、有機半導体材料および溶媒の適切な組み合わせを選ぶ必要がある。
- [0007] 溶液塗布法によって有機半導体層（および有機絶縁層）を形成する従来技術としては、たとえば以下の3つが挙げられる。
- [0008] 特公表2003－518754号公報（WO01／047043）では、第2の溶液へ溶解しない有機材料を用いて第1の層を形成する方法を開示している。特許文献1では、例えば、ポリアルキルチオフェンが溶解したキシレンまたはクロロホルム溶液を基材に塗布して半導体膜を形成した後、この膜上に、ポリビニルフェノールが溶解したプロピルアルコール溶液を塗布することによって、半導体層と絶縁層とを形成している。
- [0009] 米国特許出願公開第2003／0136964号明細書では、通常は有機溶剤に溶解しにくい低分子半導体材料である多環式芳香族に極性基を付加して有機溶剤に溶け易くし、これを用いて溶液塗布法で膜を形成する方法が提案されている。形成された膜中の有機材料は、熱処理によって極性基が除去され、もとの多環式芳香族分子に変換される。
- [0010] 特開2003－258260号公報では、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブなどのゲート電極を形成した後、その電極を陽極酸化して緻密で薄い絶縁膜を形成する方法が提案されている。その絶縁膜の上に、有機半導体層が形成される。
- [0011] FETでは、電荷（電子およびホール）は、絶縁層と半導体層との界面近傍を流れるので、その界面に存在する不純物準位が少ないほどFETの特性は向上する。不純物準位発生の原因には、界面に存在する原子の未結合手（ダングリングボンド）や結晶構造の乱れ、絶縁層および半導体層を作る過程において界面に付着したゴミの存在等がある。
- [0012] 特公表2003－518754号公報（WO01／047043）に記載された方法、および米国特許出願公開第2003／0136964号明細書に記載された方法では、有機絶縁体材料を含む溶液を塗布したのち乾燥させることによって絶縁層を形成し、その絶縁層上に、有機半導体材料を含む溶液を塗布する。しかし、この方法では、溶液の乾

燥に時間がかかるので、その過程で絶縁層上にゴミが付着する恐れがある。

[0013] また、特開2003-258260号公報に記載された方法では、ゲート電極を陽極酸化することによってゲート絶縁膜を形成しているので、この工程でゲート絶縁膜上にゴミが付着する可能性がある。

[0014] また、上記従来の方法では、絶縁層と半導体層とを個別に形成する必要があるため、工程の数が多かった。

発明の開示

[0015] このような状況において、本発明は、有機絶縁層と有機半導体層との積層膜を簡単に製造できる塗液を提供することを目的の1つとする。また、本発明は、有機絶縁層と有機半導体層とを含む電界効果トランジスタ、およびその製造方法を提供することを目的の1つとする。

[0016] 本発明の塗液は、溶媒と、前記溶媒に溶解された第1および第2の有機分子とを含む塗液であって、前記第1の有機分子が、半導体材料または半導体材料の前駆体であり、前記第2の有機分子が、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体であり、前記第1の有機分子と前記第2の有機分子とは互いに相溶性が無い。

[0017] また、有機半導体層と前記有機半導体層に隣接する有機絶縁層とを含む電界効果トランジスタを製造するための本発明の方法は、

(i) 溶媒と、前記溶媒に溶解された第1および第2の有機分子とを含む塗液を塗布する工程と、

(ii) 塗布された前記塗液中の前記溶媒を除去することによって、前記第1の有機分子を主成分とする第1の層と、第1の層に隣接し、前記第2の有機分子を主成分とする第2の層とを形成する工程とを含み、

前記第1の有機分子が、半導体材料または半導体材料の前駆体であり、前記第2の有機分子が、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体であり、前記第1の有機分子と前記第2の有機分子とは互いに相溶性が無い。

[0018] なお、この明細書において「主成分」とは、含有率が80重量%以上である成分を意味する。

[0019] 上記製造方法で製造された電界効果トランジスタは、本発明の電界効果トランジスタ

タの1つの側面を構成する。

[0020] また、他の観点では、本発明の電界効果トランジスタは、有機半導体層と前記有機半導体層に隣接する有機絶縁層とを含む電界効果トランジスタであって、前記有機半導体層が、半導体材料である第1の有機分子を主成分とする層であり、前記有機絶縁層が、絶縁体材料である第2の有機分子を主成分とする層であり、前記有機半導体層と前記有機絶縁層との界面から前記有機絶縁層の外側表面に向かって、前記第1の有機分子の割合が徐々に減少しており、前記有機半導体層と前記有機絶縁層との界面から前記有機半導体層の外側表面に向かって、前記第2の有機分子の割合が徐々に減少しており、前記第1の有機分子と前記第2の有機分子とは互いに相溶性が無い。なお、「徐々に減少している」とは、増加することなく減少することを意味する。

[0021] 本発明によれば、ゲート絶縁層と半導体層とを同時に形成できるので、少ないステップで安価に有機FETを製造できる。また、本発明によれば、ゲート絶縁層と半導体層との界面にゴミなどが付着することを抑制できる。そのため、本発明によれば、高い特性(たとえば高い移動度)のトランジスタを形成できる。

[0022] また、本発明の電界効果トランジスタでは、連続した有機薄膜中に半導体層とゲート絶縁層とが存在するため、キャリアが捕捉される不純物準位が少なく、高いキャリア移動度を実現できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1A]図1Aは、本発明の塗液によって積層膜を形成する方法について、一工程の一例を模式的に示す断面図である。

[図1B]図1Bは、図1Aに続く工程の一例を模式的に示す断面図である。

[図1C]図1Cは、図1Bに続く工程の一例を模式的に示す断面図である。

[図2A]図2Aは、電界効果トランジスタの一例の構造を示す断面図である。

[図2B]図2Bは、電界効果トランジスタの他の一例の構造を示す断面図である。

[図3]図3は、ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の構造を示す図である。

[図4]図4は、本発明の塗液で作製された膜のSIMS測定の一例を示す図である。

[図5]図5は、従来の方法で作製された膜のSIMS測定の一例を示す図である。

[図6]図6は、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンが熱処理によってペンタセンに変換される様子を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0025] <塗液>

本発明の塗液は、溶媒と、その溶媒に溶解された第1および第2の有機分子とを含む。第1の有機分子は、半導体材料または半導体材料の前駆体である。第2の有機分子は、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体である。第1の有機分子と第2の有機分子とは互いに相溶性が無い。この塗液によれば、有機半導体層と有機絶縁層との積層膜を形成できる。

[0026] 半導体材料の前駆体、または、絶縁体材料の前駆体とは、熱処理、焼成、光照射、化学処理などの処理によって、半導体材料、または、絶縁体材料になるものをいう。

[0027] また、「相溶性が無い」とは、2種類の有機分子が互いに混ざり合わずに分離しようとすることを意味する。換言すれば、「相溶性が無い」とは、第1の有機分子と第2の有機分子とを一緒に混ぜ合わせても、それぞれの有機分子が分子レベルで混合せず、時間の経過と共に第1の有機分子の集合体と第2の有機分子の集合体とに分離することをいう。

[0028] なお、相溶性は、熱力学的に定義することが可能である。すなわち、以下の式(1)が成り立つ場合には、第1の有機分子と第2の有機分子とは相溶性が無いと定義できる。

[0029] $\Delta G = G - (n_1 \times g_1 + n_2 \times g_2) > 0 \cdots (1)$

ここで、 g_1 および g_2 は、それぞれ、第1の有機分子および第2の有機分子の1モル当たりのギブス(Gibbs)の自由エネルギーである。 G は、 n_1 モルの第1の有機分子と n_2 モルの第2の有機分子とが完全に混合した仮想的な状態のギブスの自由エネルギーである。 ΔG は、混合前後におけるギブスの自由エネルギーの変化である。

[0030] ΔG は、混合前後におけるエンタルピー変化 ΔH と混合エントロピー ΔS とを用いて以下の式(2)で記述できる。

[0031] $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H + RT(n_1 \times \ln(n_1/N) + n_2 \times \ln(n_2/N))$

... (2)

ただし、 R は気体定数であり、 T は系の絶対温度であり、 $N=n_1+n_2$ である。

[0032] 第1の有機分子と第2の有機分子とが高分子であって、その分子量がある程度大きい場合、上記式(2)の右辺の第2項は小さくなるので、 ΔH の値によって相溶性を調べることができる。

[0033] ここで ΔH は、定圧下で第1の有機分子と第2の有機分子とを混合したときに発生する熱量に等しい。混合したときに発熱する場合は ΔH がマイナスであり、吸熱する場合は ΔH がプラスである。従って、ともに液体である2種類の有機分子の場合、混合時の ΔH は容易に求めることができる。また、有機分子が高分子であって常温常圧で固体であるがそのモノマーが液体の場合、 ΔH の値は、それぞれの有機分子のモノマー同士を混合した場合の発熱量で近似できる。したがって、第1および第2の有機分子のモノマーが液体である場合には、モノマー同士の相溶性を比較することによって、第1および第2の有機分子の相溶性を判断できることが多い。

[0034] 第1の有機分子のモノマーと第2の有機分子のモノマーとがともに液体の場合、それらが相溶性を有するか否かを、式(2)を使わずに簡易的に判断することも可能である。まず、あらかじめ重量を計量しておいた第1の有機分子のモノマーと第2の有機分子のモノマーとを分液ロートに入れて一定時間攪拌して混合し、その後、一定時間静置する。静置後混合液が上下2層に分かれる場合には、2つのモノマー同士には相溶性が無い可能性がある。

[0035] 相溶性が無いかどうかを厳密に判断するためには、分離した2つの液体をそれぞれ注意深く別々の容器に移し、それぞれの液体の重量を測定する。そして、第1の有機分子のモノマーと第2の有機分子のモノマーのうち、密度の低い方のモノマーの初期重量と上層の液体の重量、および、密度の高い方のモノマーの初期重量と下層の液体の重量とをそれぞれ比較する。これらの重量がほぼ等しい場合には、第1の有機分子のモノマーと第2の有機分子のモノマーとの間には相溶性が無いと言え、異なる場合には相溶性があると言える。

[0036] 本発明者は、上記塗液を基板上に塗布して溶媒を除去することによって、第1の有機分子と第2の有機分子とがそれぞれの層に分離している積層膜を一度に形成でき

ることを見出した。この塗液を用いた場合、1回の溶液塗布によって有機FETのゲート絶縁層と半導体層とを同時に形成できる。そのため、この塗液を用いることによって、ゲート絶縁層と半導体層との界面にゴミが付着することを防止できる。また、適切な有機分子を選択することによって、従来の溶液塗布法で問題となることがあった相互溶解を抑制できる可能性がある。

- [0037] なお、第1の有機分子と第2の有機分子とがそれぞれどのような性質を持っているときに互いに相溶性が無いのか、すなわち2層に分離するのかについては、不明な点が多い。したがって、実際に個々の組み合わせについて実験によって確認することが好ましい。但し、以下の場合には相分離が起こりやすいことが分かっている。
- [0038] 即ち、極性を有する有機分子と無極性の有機分子との間には相分離が起こりやすい。有機分子が極性を持つためには、水酸基、サルフィニル基、アミノ基、カルボキシル基などの極性基を含有することが必要である。また、有機分子が非極性であるためには、非極性基を含有することが必要である。非極性基としては、たとえば、炭化水素基($(\text{CH}_2)_n$ 、 n は自然数であり、たとえば3～20の自然数)や、フッ化炭素基($(\text{CF}_2)_n$ 、 n は自然数であり、たとえば3～10の自然数)が挙げられる。
- [0039] したがって、第1の有機分子および第2の有機分子のいずれか一方の有機分子が、炭化水素基およびフッ化炭素基から選ばれる少なくとも1つの基を含有していてもよく、他方の有機分子が少なくとも1つの極性基を含有していてもよい。炭化水素基としては、たとえば、炭素数が3～20程度のアルキル基が挙げられ、フッ化炭素基としては、炭素数が3～10程度のパーフルオロアルキル基が挙げられる。ここで、上記一方の有機分子は、極性基を含有しないことが好ましい。上記他方の有機分子が有する極性基は、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれる少なくとも1つの基であってよい。
- [0040] なお、この明細書において、有機分子に含まれる基は、有機分子の側鎖であってもよいし、主鎖の一部であってもよい。
- [0041] また、フッ化炭素基を含有する有機分子と炭化水素基を含有する有機分子との組み合わせでも、2層に分離する。フッ化炭素基も炭化水素基も共に非極性であるが、両者の間には相溶性が無く、2層に分離することが分かっている(J. Vac. Sci.

Technol. B、1994年、P2215－2218)。

- [0042] したがって、第1の有機分子および第2の有機分子のいずれか一方の有機分子が、炭化水素基を含有しフッ化炭素基を含有せず、他方の有機分子がフッ化炭素基を含有してもよい。炭化水素基としては、たとえば、炭素数が3～20程度のアルキル基が挙げられ、フッ化炭素基としては、炭素数が3～10程度のパーフルオロアルキル基が挙げられる。
- [0043] 炭化水素基を含有する第1の有機分子(半導体材料)としては、たとえば、炭化水素基を含有するポリチオフェン誘導体が挙げられ、具体的には、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン-コ-ビチオフェン)が挙げられる。また、フッ化炭素基を含有する第1の有機分子(半導体材料)としては、たとえば、フッ化炭素基を含有するポリチオフェン誘導体が挙げられ、具体的には、ポリ(3-フルオロアルキルチオフェン)が挙げられる。
- [0044] また、第1の有機分子として、溶液への溶解性を増大させる官能基を付与した多環式芳香族化合物を用いてもよい。多環式芳香族化合物とサルフィニルアセトアミド基($R-CO-N=S=O$:Rは官能基)とをDiels-Alder反応させると、両者は、C-N結合およびC-S結合によって結合することが知られている(Cは芳香族中の炭素であり、NおよびSはサルフィニルアセトアミド基中の元素である)。従って、サルフィニルアセトアミド基中のRを、炭化水素基またはフッ化炭素基にすることによって、極性が小さい第1の有機分子が得られる。サルフィニルアミド基が付加した多環式芳香族化合物は、半導体の特性を有さない。しかし、膜形成後に、100℃以上の温度で熱処理すると、Diels-Alderの逆反応によってサルフィニルアセトアミド基が脱離し、半導体特性を有する多環式芳香族分子が形成される。
- [0045] 一方、炭化水素基を含有する第2の有機分子(絶縁体材料)としては、たとえば、炭化水素系樹脂が挙げられ、具体的には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブタジエン等が挙げられる。また、フッ化炭素基を含有する第2の有機分子(絶縁体材料)としては、たとえば、フッ化炭素系樹脂が挙げられ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。
- [0046] 上述したように、第1の有機分子はポリチオフェン誘導体であってもよい。この場合、

第2の有機分子はポリスチレンであってもよい。

[0047] また、上述したように、第1の有機分子はペンタセン誘導体であってもよい。この場合、第2の有機分子はポリスチレンであってもよい。

[0048] 塗液の溶媒には、第1の有機分子と第2の有機分子とを共に溶解できる溶媒が用いられる。たとえば、溶媒には、これら2種類の有機分子の特性を併せ持っている溶媒を使用できる。第1の有機分子および第2の有機分子の一方が無極性分子で、他方が極性分子である場合には、例えば、クロロホルム、高級アルコール、アセトン、およびテトラヒドロフランなどが溶媒として利用できる。また、第1の有機分子および第2の有機分子の双方が無極性分子である場合には、例えば、クロロホルム、高級アルコール、ジエチルエーテル、およびテトラヒドロフランなどが利用できる。

[0049] 第1の有機分子／第2の有機分子／溶媒の好ましい組み合わせの例としては、たとえば、上述したポリチオフェン誘導体／ポリスチレン／クロロホルム、上述したペンタセン誘導体／ポリスチレン／クロロホルム、ポリチオフェン誘導体／ポリスチレン／テトラヒドロフラン、ペンタセン誘導体／ポリスチレン／テトラヒドロフランが挙げられる。

[0050] 別の観点では、本発明の塗液は、溶媒と、その溶媒に溶解された有機分子AおよびBとを含む。有機分子Aは、半導体材料または半導体材料の前駆体である。有機分子Bは、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体である。この塗液は、たとえば自然乾燥で溶媒を除去したときに、有機分子Aを主成分とする第1の層と、有機分子Bを主成分とする第2の層とに分離する液体である。第1の層における有機分子Aの含有率は、第1の層と第2の層との界面近傍において50重量%以上(好ましくは60重量%以上)であり、第1の層の外側表面に向かって増大する。第1の層の表面のうち第2の層から遠い側の表面の近傍における有機分子Aの含有率は、たとえば90重量%以上(好ましくは95重量%以上)である。また、第2の層における有機分子Bの含有率は、第1の層と第2の層との界面近傍において50重量%以上(好ましくは60重量%以上)であり、第2の層の外側表面に向かって増大する。第2の層の表面のうち第1の層から遠い側の表面の近傍における有機分子Bの含有率は、たとえば90重量%以上(好ましくは95重量%以上)である。有機分子Aには、第1の有機分子として例示された有機分子を用いることができる。また、有機分子Bには、第2の有機分子と

して例示された有機分子を用いることができる。なお、この段落において、界面近傍とは界面から10nmの領域を意味し、表面の近傍とは表面から10nmの領域を意味する。

[0051] <半導体層と絶縁層との積層膜の製造方法>

有機半導体層と有機絶縁層との積層膜を本発明の塗液を用いて製造する方法を、図1に模式的に示す。

[0052] まず、図1Aに示すように、溶媒13と、溶媒13に溶解された第1および第2の有機分子11および12とを含む塗液20を塗布する(工程(i))。図1では、塗液20を基板10上に塗布した場合を示しているが、FETの種類によってはゲート電極が形成された基板の上に塗布される場合もある。塗液20の塗布方法に限定はなく、たとえば、スピコート法、ディップ法、インクジェット法、スクリーンプリント法、はけ塗り法、ロールコーター法、およびドクターブレード法といった方法で塗布できる。

[0053] 塗液20は、第1の有機分子11と、第2の有機分子12と、溶媒13とを含む。第1の有機分子11、第2の有機分子12および溶媒13には、上述したものが用いられる。第1の有機分子11と第2の有機分子12とは相溶性が無いが、これらは共に溶媒13には溶解する。溶媒13中で第1の有機分子11と第2の有機分子12とは自由に混合している。

[0054] 次に、塗布された塗液20中の溶媒13を除去することによって、第1の有機分子11を主成分とする第1の層14と、第1の層14に隣接し、第2の有機分子12を主成分とする第2の層15とを形成する(工程(ii))。溶媒13の除去方法に限定はなく、たとえば、自然乾燥でもよいし、加熱による乾燥でもよいし、減圧による乾燥でもよい。

[0055] 図1Bは、時間経過とともに溶媒13の一部が揮発した状態を示す。溶媒13が揮発すると第1の有機分子11および第2の有機分子12の濃度が高くなり、これに伴い第1の有機分子11と第2の有機分子12との距離が近づく。この時、第1の有機分子11と第2の有機分子12とは、自由に混合しているよりも、互いに別々に集まった方が溶液全体の自由エネルギーが小さくなる。従って、図1Bに示すように、塗液20の所々で、同じ種類の有機分子が集合するようになる。さらに、時間が経過して溶媒13のほとんどが揮発して無くなった時には、図1Cに示すように、第1の有機分子11および第2の

有機分子12は、それぞれ、第1の層14および第2の層15を形成する。

[0056] このように、本発明の塗液を用いることによって、絶縁層と半導体層とを同時に形成できる。そのため、従来の方法でそれぞれの層を個別に形成する場合と比較して、本発明の塗液を用いた場合、工程数を削減でき、また、絶縁層と半導体層との界面に汚れが付着することを抑制できる。

[0057] なお、第1の有機分子は半導体材料であってもよいし、半導体材料の前駆体であってもよい。第1の有機分子が半導体材料の前駆体である場合、基板上には、半導体材料の前駆体を主成分とする第1の層が形成される。その後、この層中の前駆体(第1の有機分子)を処理することによって第1の層を有機半導体層とする。たとえば、第1の有機分子に対して、熱処理、焼成、光照射および化学処理から選ばれる少なくとも1つの処理を施すことによって半導体層を形成する。

[0058] 同様に、第2の有機分子は、絶縁体材料の前駆体であってもよい。この場合も、第2の有機分子を主成分とする第2の層を形成したのち、その層中の第2の有機分子を処理することによって、第2の層を有機絶縁層とする。たとえば、第2の有機分子に対して、熱処理、焼成、光照射および化学処理から選ばれる少なくとも1つの処理を施すことによって絶縁層を形成する。

[0059] 図1には、一例として、第2の有機分子12が基板10の近傍に堆積し、第1の有機分子11が基板10から遠方に堆積している場合を示している。しかし、条件によっては、基板10近傍に第1の有機分子11が堆積し、その上に第2の有機分子12が堆積する場合がある。2種類の有機分子のどちらが基板側に配置されるかは、第1および第2の有機分子、基板、および基板が曝されている雰囲気によって決まる。2種類の有機分子がどのように分離するかを導出する一般的な規則はないが、有機分子および基板のそれぞれの極性、および、塗液を塗布する作業環境によってある程度は予想できる。即ち、極性を持ったもの同士は互いに集合しやすく、また、極性を持たないもの同士は互いに集合しやすい。基板が曝されている雰囲気が通常の大気雰囲気の場合、雰囲気は非極性であると考えられる。

[0060] ここで、第1の有機分子が非極性分子であり、第2の有機分子が極性分子であり、基板表面が極性を有し、大気雰囲気で本発明の塗液を塗布する場合を仮定し、どの

ように層が形成されるかを検討する。第2の有機分子および基材はともに極性を有するので、第2の有機分子は基板近傍に配置されやすい。また、第1の有機分子および大気雰囲気はともに非極性なので、第1の有機分子は大気と接するように配置されやすい。従って、上記仮定の条件では、基板の近傍に第2の有機分子が配置されやすく、基板の遠方に第1の有機分子が配置されやすい。

[0061] <電界効果トランジスタ>

本発明のFETは、有機半導体層とその有機半導体層に隣接する有機絶縁層とを含む。有機半導体層の少なくとも一部はチャンネル領域として機能する。ソース電極およびドレイン電極は、有機半導体層に接触するように配置されている。

[0062] 有機半導体層および有機絶縁層は、上述した塗液によって形成される層である。そのため、有機半導体層は、有機半導体材料である第1の有機分子を主成分(好ましくは95重量%以上)とする層であり、有機絶縁層は、絶縁体材料である第2の有機分子を主成分(好ましくは95重量%以上)とする層である。有機半導体層と有機絶縁層との界面から有機絶縁層の外側表面に向かって、第1の有機分子の割合が徐々に減少している。また、有機半導体層と有機絶縁層との界面から有機半導体層の外側表面に向かって、第2の有機分子の割合が徐々に減少している。

[0063] 有機半導体層における第1の有機分子の含有率は、有機半導体層と有機絶縁層との界面近傍において50重量%以上(好ましくは60重量%以上)であり、有機半導体層の外側表面の近傍で95重量%以上であることが好ましい。有機絶縁層における第2の有機分子の含有率は、有機半導体層と有機絶縁層との界面近傍において50重量%以上(好ましくは60重量%以上)であり、有機絶縁層の外側表面の近傍で95重量%以上であることが好ましい。なお、この段落において、界面近傍とは界面から10nmの領域を意味し、表面の近傍とは表面から10nmの領域を意味する。

[0064] なお、有機半導体層に少量の有機絶縁体材料が含まれていても有機半導体層としての性質を示す。また、有機絶縁層に少量の有機半導体材料が含まれていても有機絶縁体層としての性質を示す。

[0065] 本発明のFETでは、半導体層と絶縁層との界面から半導体層へ向かう方向における構成分子の濃度変化は、半導体層と絶縁層とを別々に塗布して作製した場合に比

べて穏やかである。一般に、元素濃度変化が緩やかな領域におけるキャリアの捕捉準位密度は、濃度変化が急峻な領域に比べて小さくなる。従って、本発明のFETの半導体層と絶縁層との界面における捕捉準位密度は、半導体層と絶縁層とを別々に塗布して作製した場合に比べて小さくなり、FETのキャリア移動度も向上する。

[0066] 本発明のFETは、有機半導体層および有機絶縁層が上述したものであればよく、他の構成部分に限定はない。たとえば、本発明のFETは、ボトムゲート型のFETであってもよいし、トップゲート型のFETであってもよい。有機半導体層が有機絶縁層よりも基板側に配置される場合には、トップゲート型のFETを構成できる。また、有機絶縁層が有機半導体層よりも基板側に配置される場合にはボトムゲート型のFETを構成できる。

[0067] ボトムゲート型のFETの一例を図2Aに示し、トップゲート型のFETの一例を図2Bに示す。図2AのFET20aおよび図2BのFET20bは、それぞれ、基板21、ゲート電極22、有機絶縁層23、有機半導体層24、ソース電極25およびドレイン電極26を備える。

[0068] FET20aにおいて、ゲート電極22は基板21上に形成されている。有機絶縁層23は、ゲート電極22を覆うように形成されている。有機半導体層24は、有機絶縁層23上に積層されている。ソース電極25およびドレイン電極26は、有機半導体層24上に形成されている。

[0069] 一方、FET20bにおいて、基板21上には、ソース電極25およびドレイン電極26が形成されている。有機半導体層24は、ソース電極25およびドレイン電極26を覆うように形成されている。有機絶縁層23は、有機半導体層24上に積層されている。ゲート電極22は、有機絶縁層23上に形成されている。

[0070] 有機絶縁層23および有機半導体層24は、本発明の塗液を用いて形成される。その他の部分には、たとえば、公知の有機FETで用いられている部材を適用できる。

[0071] <電界効果トランジスタの製造方法>

電界効果トランジスタを製造するための本発明の方法は、有機半導体層と有機絶縁層との積層膜を製造するための上記方法(すなわち、工程(i)および(ii)を含む上記製造方法)を含む。この製造方法で製造された有機FETは、本発明のFETの1つ

である。

実施例

[0072] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0073] (実施例1)

実施例1では、第1の有機分子としてポリチオフェン誘導体(ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン))を用い、第2の有機分子としてポリスチレンを用いた一例について説明する。

[0074] (1)ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の合成方法

図3に示すポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)は、3-パーフルオロオクチルチオフェンを合成し、これを出発物質として2, 5-ジブロモ-3-パーフルオロオクチルチオフェンを合成し、これを重合することによって作製した。以下、順に、3-パーフルオロオクチルチオフェン、2, 5-ジブロモ-3-パーフルオロオクチルチオフェン、ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の合成方法を示す。

[0075] (1-a)3-パーフルオロオクチルチオフェンの合成方法

銅粉末10gと、3-イオドチオフェン10.5gと、3-パーフルオロ-n-オクチルイオダイド32.8gと、N, N-ジメチルホルムアミド60mlとの混合液中において、乾燥窒素雰囲気下、120℃で20時間反応を進行させた。得られた反応溶液を濾過した後、濾過液を18vol%の塩酸、20vol%のチオ硫酸ナトリウム水溶液で順に洗った後、硫酸マグネシウム粉末を入れて濾過液を乾燥した。得られた生成物から、蒸留法によって、3-パーフルオロオクチルチオフェンを抽出した。

[0076] (1-b)2, 5-ジブロモ-3-パーフルオロチオフェンの合成方法

次に、70ミリモルの3-パーフルオロオクチルチオフェンをテトラヒドロフラン100mlに溶かし、N-ブロモコハク酸イミド154ミリモルを加えた後、室温で2時間攪拌した。その後、溶媒をエバポレータで除去した。次に、250mlのヘキサンを加えて、N-ブロモコハク酸イミドを沈殿させた後、濾過した。得られた濾過液からエバポレータによって溶媒を除去し、残った溶液を、120℃、2.7Pa(0.02torr)の条件で蒸留精製した。この結果、2, 5-ジブロモ-3-パーフルオロチオフェンが得られた。

[0077] (1-c)ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の合成方法

2, 5-ジブromo-3-パーフルオロチオフェン3. 12ミリモルをテトラヒドロフラン18 mlに溶解した。ここにメチルマグネシウムブロマイドのブチルエーテル溶液(濃度1. 0M)を入れ、還流条件下で1時間反応させた。次に、この溶液に塩化[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)を16. 9mg加え、還流条件下で2時間反応させた。反応した溶液を150mlのメタノール中に溶かし、濾過した。濾過されずに残った固体をソクスレー抽出器に入れ、メタノールによってモノマーと塩とを抽出し、次に、ヘキサンによって触媒とオリゴマーとを抽出し、最後に、クロロホルムによってポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)を抽出した。抽出したクロロホルム溶液から、エバポレータによって溶媒を除去し、固体状のポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)を得た。

[0078] (2)塗液の作製

塗液は、半導体材料である第1の有機分子としてポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)を用い、絶縁体材料である第2の有機分子としてポリスチレンを用いて作製した。

[0079] 塗液を作製する前に、これらの物質の相溶性を以下のようにして調べた。まず、ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)のモノマーである3-パーフルオロオクチルチオフェン2. 00gとポリスチレンのモノマーであるスチレン4. 00gを分液ロートに入れて1時間攪拌した後、1時間静置した。静置後、分液ロート内の溶液は2層に別れた。3-パーフルオロオクチルチオフェンの比重はスチレンの比重よりも大きい。そのため、分離した液体の下層は3-パーフルオロオクチルチオフェンであり上層はスチレンであると推測できる。これらの2液を注意深く分離した後、それぞれの重量を測定した。上層の液体重量は4. 00g、下層の液体重量は2. 00gであった。上層の液体および下層の液体の重量は、それぞれ、混合前のスチレンおよび3-パーフルオロオクチルチオフェンに等しいことから、これらの2つの液体は相溶性が無いものと推測できる。従って、これら液体のポリマーであるポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)とポリスチレンとの間には相溶性が無いと推測できる。

[0080] 次に、ポリスチレンが3wt%となるように且つポリ(3-パーフルオロオクチルチオフ

エン)が3wt%となるように、両物質とテトラヒドロフランとを混ぜ合わせ、1時間攪拌して実施例1の塗液(C1)を作製した。塗液(C1)は、透明で均一な液体であった。このことから、ポリスチレンおよびポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)はともにテトラヒドロフランに溶解することを確認できた。

[0081] (3)有機FETの作製

大きさ50mm角、厚さ0.5mmの石英ガラス基板の片面に、厚さ1nmのクロムの膜を形成し、その上に、厚さ100nmの金の膜を形成した。これらは、真空スパッタ法で形成した。

[0082] 次に、この基板に、スピコート法によって上記塗液(C1)を塗布した。スピコートは、基板に塗液(C1)を滴下後、基板を500rpmで5秒間回転させ、さらに基板を4000rpmで30秒間回転させて行った。次に、塗液(C1)が塗布された基板を25℃の室温で1時間乾燥した。その後、シャドーマスクを用いた真空電子ビーム蒸着法によって、金からなるソース電極およびドレイン電極を作製した。ゲート長は100 μ mとし、ゲート幅は3mmとした。

[0083] また、比較例として、ゲート絶縁層であるポリスチレン層と半導体層であるポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)層とを別々に塗布法によって形成し、有機FETを作製した。まず、石英基板にクロムの膜と金の膜とを形成した。次に、ポリスチレン3wt%のみが溶解したクロロホルム溶液をスピコートした後、室温25℃で1時間乾燥させた。次に、ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)3wt%のみが溶解したパーフルオロオクタン溶液をスピコートし、25℃の室温で1時間乾燥した。ポリスチレンはパーフルオロオクタンには溶解しないので、半導体材料塗布時においてポリスチレン膜が溶液に溶け出す相互溶解の現象は起こらなかった。なお、スピコートの条件は、塗液(C1)のスピコートの条件と同一とした。その後、電子ビーム蒸着法を用いてソース電極とドレイン電極とを形成した。このようにして比較例のFETを作製した。

[0084] (4)スピコート膜および有機FETの評価

(4-a)スピコート膜の組成分析

スピコートによって形成した膜について、ソース電極とドレイン電極とを形成する前に、膜中のフッ素元素、炭素元素、および、金元素の深さ方向の濃度分布を二次

イオン質量分析法(SIMS)によって求めた。深さ方向の濃度分布は、膜表面の元素濃度を測定した後、アルゴンスパッタリングで膜の表面を一定量削り、再び元素濃度を測定するという操作を繰り返すことによって求めた。

[0085] 測定時の深さは、アルゴンスパッタリングのスパッタリングレート(単位時間内に削り取られる膜の厚さ)から求めた。スパッタリングレートは、以下の方法によって算出した。まず、スピンコート法で作製したポリスチレン単独の膜の厚さを予め膜厚計で測定し、次に、その膜を、SIMS測定と同じスパッタリング条件で完全に削り取るのに要した時間を測定した。膜厚とスパッタリングに要する時間とから、単位時間内にアルゴンスパッタリングで削り取られる膜の厚さを算出した。ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)単独の膜についても、スパッタリングレートを同様の方法で算出した。

[0086] 図4は、塗液(C1)で作製された積層膜のSIMSの測定結果を示すグラフである。グラフの横軸はアルゴンスパッタリングの時間を示し、縦軸はフッ素、炭素、および、金元素の濃度を示す。縦軸の元素濃度は、それぞれの元素の最大値で規格化している。スパッタリングによって削り取られる膜の量はスパッタリング時間に比例するので、横軸のスパッタリング時間は膜の最表面から膜の内部に向かう深さに対応している。そこで、以後の説明では、便宜上、 t 分のスパッタリングによって露出した膜の表面を、“ t 分の深さ”と記述する。図4から分かるように、それぞれの元素濃度は、図4の範囲31(4~10分)および範囲32(14~17分)において、スパッタリング時間の経過とともに急激に増加もしくは減少し、それ以外では一定であった。フッ素元素濃度は、範囲31で減少して0になった。炭素元素濃度は、範囲31では増大し、範囲32では減少して0となった。金元素濃度は、範囲32で0から増大して一定値となった。フッ素元素、炭素元素、または、金元素の濃度が、最大値の半分の値になるスパッタリング時間の値(以下、これらを「半減時間」という場合がある)は、それぞれ6分、16分、16分であった。

[0087] フッ素元素は、ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の構成元素に由来し、炭素元素はポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)とポリスチレンの両方の構成元素に由来する。また、金は、石英ガラス基板に形成した金電極に由来する。これらのことを考慮して、膜中の組成を以下のように推測した。

- [0088] アルゴンスパッタリング14分以降、金元素が検出され、これに伴い炭素元素が減少することから、膜がアルゴンスパッタリングによって除去されて基板の金電極が表面に現れてきたものと推測できる。金元素および炭素元素の濃度は、スパッタリング時間の変化に対して階段状に急激に変化することはなかった。これは、SIMS分析では膜表面に存在する元素と表面内部に存在する元素からの信号を同時検出されることに加え、スパッタリングによって膜表面の形状が凹凸になり、基板表面に膜が存在してもその膜の凹部では下部にある金が表面に現れるためだと推測できる。そこで、今回の測定においては、金の半減時間である16分において、形成した膜が完全にスパッタリングによって除去されたものと推測される。
- [0089] 従って、実施例で形成した膜は、図4において0～16分の深さの間に存在する。フッ素の元素濃度の変化から、ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)のほとんどは、半減時間である6分の深さまでに存在し、それ以降は存在しないと推測できる。一方、炭素元素の濃度は半減時間である6分を境に増大していると考えられる。もし、ポリスチレンがポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)と同様に6分までの深さに存在するとすれば、6分以降の深さで炭素元素濃度は減少するはずであるが、図4では逆に増大した。このことから、6分までの深さにはポリスチレンはほとんど存在しないものと推測できる。以上のことから、膜の最表面から6分の深さまでの成分のほとんどがポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)で、6～16分の膜のほとんどがポリスチレンであると推測できる。
- [0090] ポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)およびポリスチレンのスパッタリングレートと、上述の解析から、スピコート膜全体の膜厚は170nmであり、膜表面から50nm近傍の深さまでの領域にはポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の層が存在し、50nm近傍の深さから170nm近傍の深さまでの領域にはポリスチレンの層が存在していると推測された。
- [0091] SIMSによる上記の分析結果から、本発明の塗液を用いることによって、半導体層であるポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)の層と、絶縁層であるポリスチレンの層とを同時に形成できた。また、これらの2層からなる膜は、別の観点では、ゲート電極近傍では絶縁体材料の密度が高くゲート電極遠方では半導体材料の密度が高

い1つの有機薄膜である。

[0092] (4-b)トランジスタ特性の評価

トランジスタ特性は、セミコンダクター・パラメーター・アナライザー・4155B (Semiconductor Parameter Analyzer 4155B) (Agilent Technology社製)を用いて測定した。具体的には、ソース電極とドレイン電極との間に80Vの電圧を加え、ゲート電圧を-50~50Vの範囲で変化させ、ソースドレイン間の電流値とゲート電圧の自乗の値とが比例する領域において、以下の式を用いてキャリアの移動度を導出した。

$$I_d = \mu \times W \times \epsilon_0 \times \epsilon \times V_g^2 / (2 \times L \times t)$$

但し、 I_d :ソースドレイン電流。 V_g :ゲート電圧。 μ :移動度。

L :ソースドレイン間のチャネル長=100(μ m)。

W :ソースドレイン間のチャネル幅=3(mm)。

ϵ :絶縁層の比誘電率=2.5。 ϵ_0 :真空の誘電率。 t :絶縁層の厚さ。

[0093] 作製した有機FETの移動度は $0.02\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ソースドレイン間のON電流とOFF電流との比は 10^5 であった。

[0094] 次に、ゲート絶縁層であるポリスチレン膜と半導体層であるポリ(3-パーフルオロオクチルチオフェン)膜とを別々に塗布法によって形成した比較例の有機FETについて評価した。その結果を以下に示す。

[0095] 図5は、図4と同様に、ソースドレイン電極を形成する前のスピコート膜のSIMSの測定結果を示すグラフであり、スパッタリング時間と所定の元素の濃度との相関を示している。図5のグラフの形状は図4のグラフとほぼ同じであり、フッ素元素濃度および炭素元素濃度が急激に変化する範囲41(スパッタリング時間:4~7分)の領域のみが図4のグラフと異なった。

[0096] 図5の範囲41は図4の範囲31(4~10分)に比べて短かった。これは、図5の膜における、フッ素元素濃度および炭素元素濃度の膜厚方向の変化率が、図4の膜よりも大きいことを示している。このことは、ゲート絶縁層と半導体層とを別々に塗布して形成した比較例の膜では、絶縁層と半導体層との境界が、実施例の膜に比べて明確であることを示す。また、比較例のFETの移動度は $0.005\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、絶縁

層および半導体層を同時に形成した場合に比べて低くなった。その理由の1つとして、比較例で作製したFETの絶縁層と半導体層との界面における汚れが、本発明の塗液(C1)を用いて絶縁層と半導体層とを同時に作製する場合に比べて大きいことが考えられる。また、他の理由として、比較例における界面では構成元素が不連続に変化するために捕捉準位密度が高くなることが考えられる。このように、比較例のFETの界面準位密度は、本発明の塗液(C1)を用いて形成されたFETのそれに比べて高く、その結果、比較例のFETのキャリアの移動度が低下したものと推測できる。

[0097] 以上のように、本発明の塗液を用いることによって、ゲート絶縁層と半導体層とを同時に作製できた。

[0098] (実施例2)

実施例2では、第1の有機分子としてペンタセン誘導体(サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセン)を用い、第2の有機分子としてポリスチレンを用いた一例について説明する。サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンは、半導体材料の前駆体である。

[0099] (1)サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの合成方法

サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンは、ペンタセンとサルフィニルパーフルオロオクタンアミドとを反応させることによって合成した。サルフィニルパーフルオロオクタンアミドは、パーフルオロオクタンアミドから合成した。以下、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド、およびサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの合成方法を順に示す。

[0100] (1-a)サルフィニルパーフルオロオクタンアミドの合成方法

パーフルオロオクタンアミド($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}_2$)46gをn-ヘキサン300ml中に溶解し、得られた溶液に、乾燥窒素雰囲気中で、トリメチルクロロシラン15mlを少しずつ滴下し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、エバポレータで反応溶液中のヘキサデカンを除去することによって、N, N-ビス(トリメチルシリル)パーフルオロオクタンアミドを得た。

[0101] 次に、乾燥窒素雰囲気中で、N, N-ビス(トリメチルシリル)パーフルオロオクタンアミド12gに塩化チオニル(SOCl_2)2.4gを少しずつ加え、攪拌しながら2時間反応さ

せた。その後、蒸留してサルフィニルパーフルオロオクタンアミドを得た。

[0102] (1-b)サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの合成方法

サルフィニルパーフルオロオクタンアミド3g、ペンタセン0.5g、クロロホルム30ml、メチルトリオキシソレニウム0.005gの混合溶液を還流条件下で攪拌しながら48時間反応させた。反応生成物をフラッシュクロマトグラフィーで分離して、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンを得た。

[0103] (2)塗液の作製

サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンとポリスチレンとは共に固体であるが、以下の方法で両分子の相溶性を推測することが可能である。

[0104] すなわち、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの分子の極性は、サルフィニルパーフルオロオクタンアミドとペンタセンの両方の分子の極性を有するはずである。また、ポリスチレンの分子の極性はスチレンの極性で近似できる。一方、ペンタセンはほとんどの有機溶媒に溶解しないことから、スチレンにも溶解しないものと推測できる。従って、サルフィニルパーフルオロオクタンアミドとスチレンとの間に相溶性が無い場合、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンとスチレンおよびポリスチレンとの間にも相溶性が無いと考えることができる。そこで、サルフィニルパーフルオロオクタンアミドとスチレンとの相溶性を実施例1と同様の方法で評価した。その結果、これら2つの化合物の間には相溶性が無いことが分かった。従って、サルフィニルパーフルオロオクタンアミドとポリスチレンとの間には相溶性が無いものと考えた。

[0105] 次に、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンが3wt%となるように且つポリスチレンが3wt%となるように、これら2つの化合物とクロロホルムとを容器に入れて1時間混合し、実施例2の塗液(C2)を作製した。塗液(C2)は、透明な溶液であり、上記2種類の有機分子がクロロホルムに均一に溶解していた。

[0106] (3)有機FETの作製

塗液(C1)の代わりに塗液(C2)を用いることを除き、実施例1と同様の方法で有機FETを作製した。塗液(C2)によって、主にサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンからなる第1の層と、主にポリスチレンからなる第2の層とが形成され

た。

[0107] ソース電極およびドレイン電極を形成した後、有機FETを、乾燥窒素雰囲気中で、180℃で2分間熱処理した。この熱処理によって、図6に示すように、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンからサルフィニルパーフルオロオクタンアミドが脱離し、半導体材料であるペンタセンを主成分とする有機半導体層が形成された。

[0108] (4) スピンコート膜および有機FETの評価結果

実施例1と同様に、ソースドレイン電極作製前のスピンコート膜(有機半導体層／有機絶縁層)について、深さ方向の元素濃度変化を測定した。また、作製した有機FETの特性を評価した。

[0109] SIMSによる元素分析から、スピンコート膜全体の厚さは100nmであり、膜表面から40nmの深さ近傍まではサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの層が存在し、40nmの深さ近傍から100nmの深さ近傍まではポリスチレンの膜が存在することが分かった。

[0110] また、作製した有機FETのキャリアの移動度は $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ソースドレイン間のON電流とOFF電流との比は 10^5 であった。

[0111] 以上のように、本発明の塗液を用いることによって、絶縁層と半導体層とを同時に作製できた。

[0112] (実施例3)

実施例3では、第1の有機分子として実施例2で説明したサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンを用い、第2の有機分子としてポリビニルアルコールを用いた一例について説明する。

[0113] 実施例3の塗液(C3)は、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンが3wt%となるように且つポリビニルアルコールが3wt%となるように溶媒に溶解させて作製した。溶媒には、テトラヒドロフランと2, 2, 2-トリフルオロアルコールとの混合溶媒(体積比率で1:1)を用いた。塗液(C2)の代わりに塗液(C3)を用いることを除き、実施例2と同様の方法で有機FETを作製した。

[0114] また、比較例の有機FETを、以下のようにして作製した。まず、石英基板にクロム薄

膜と金薄膜とを形成した。次に、ポリビニルアルコール3wt%のみが溶解した水とエタノールとの混合溶液(体積比で1:4)をスピコートし、室温(25℃)で1時間乾燥させ、その後、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセン3wt%のみが溶解したクロロホルム溶液をスピコートし、室温(25℃)で1時間乾燥した。このように、ポリビニルアルコールの膜(ゲート絶縁層)とサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの膜(半導体層となる層)とを溶液塗布法によって順番に形成した。その後、電子ビーム蒸着法を用いてソース電極とドレイン電極とを形成した。

- [0115] 塗液(C3)を用いて形成した膜についてSIMS測定を行った。その結果、この膜では、ポリビニルアルコールの層の上にサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの層が形成されていることが確認できた。
- [0116] また、ポリビニルアルコールの層とサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの層とを順にスピコート法で作製した膜についてもSIMS測定を行った。その結果、比較例の膜でも、ポリビニルアルコールの層の上にサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの層が積層されていることが確認できた。比較例の膜に関して、ポリビニルアルコールの層の上に、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンが溶解したクロロホルム溶液を塗布した時に、相互溶解が生じなかった。これは、ポリビニルアルコールが水溶性であるため、クロロホルム溶液に溶け出すことが無かったためであると推測できる。
- [0117] 塗液(C3)を用いて作製した有機FETのキャリア移動度は $0.005\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ソースドレイン間のON電流とOFF電流との比は 10^4 であった。これに対して、比較例のFETの移動度は $0.001\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ON電流とOFF電流との比は 10^4 であった。
- [0118] 塗液(C3)を用いて作製された本発明の有機FETのキャリア移動度は、比較例の有機FETの移動度よりも大きかった。これは、本発明の有機FETにおける絶縁層と半導体層との界面順位密度が、比較例の有機FETの界面順位密度よりも低いためであると推測される。
- [0119] 以上のように、本発明の塗液を用いることによって、絶縁層と半導体層との界面順位密度を低く抑えることができ、その結果、キャリア移動度の大きい有機FETを作製

できた。

[0120] (実施例4)

実施例4では、第1の有機分子として実施例2で説明したサルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンを用い、第2の有機分子としてポリ酢酸ビニルを用いた一例について説明する。

[0121] 実施例4の塗液(C4)は、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンが3wt%となるように且つポリ酢酸ビニルが3wt%となるように溶媒に溶解させて作製した。溶媒には、テトラヒドロフランと2, 2, 2-トリフルオロアルコールとの混合溶媒(体積比率で1:1)を用いた。塗液(C2)の代わりに塗液(C4)を用いることを除き、実施例2と同様の方法で有機FETを作製した。

[0122] 塗液(C4)を用いて作製した膜についてSIMS測定を行った。その結果、ポリ酢酸ビニルの層の上に、サルフィニルパーフルオロオクタンアミド付加ペンタセンの層が形成されていた。また、塗液(C4)を用いて作製した有機FETの移動度は $0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、ソースドレイン間のON電流とOFF電流のとの比は 10^4 であった。

[0123] (実施例5)

実施例5では、第1の有機分子としてペンタセン誘導体(6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタセン)を用い、第2の有機分子としてポリスチレンを用いた一例について説明する。

[0124] 6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタセンは以下の方法で合成した。まず、40mlのジエチルエーテル中に、パーフルオロオクチルイオダイド($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{I}$) 5gと、フェニルマグネシウムブロミド($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$)のジエチルエーテル溶液(濃度3M) 3mlとを添加し、 -50°C 、窒素雰囲気中で攪拌しながら30分間反応させた。この反応によって、パーフルオロオクチルマグネシウムブロミド($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{MgBr}$)が形成された。

[0125] 次に、反応溶液を窒素雰囲気中で -50°C に保ちながら、6, 13-ペンタセンキノン(0.6g)を添加し、その後、4時間かけて温度を少しずつ室温まであげていった。次に、反応溶液に、飽和塩化スズに溶解した30vol%の塩酸水溶液を5ml程度滴下した後、 60°C で2時間加熱した。これによって、6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタ

センが形成された。

[0126] 次に、反応溶液を純水で洗浄したのち、硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。その濃縮液をトルエンで溶解し、カラムクロマトグラフィーによって精製した。カラムクロマトグラフィーでは、充填剤としてシリカ(ワコーゲルC-200:和光純薬工業株式会社)を用い、展開相としてトルエンを用いた。次に、溶媒を濃縮した後、トルエンを用いて6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタセンを再結晶化させた。

[0127] 得られた6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタセンを用いて塗液(C5)を作製した。具体的には、6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタセンが3wt%となるように且つポリスチレンが3wt%となるように両者をテトラヒドロフランに溶解して塗液(C5)を作製した。そして、塗液(C5)を用いることを除いて実施例1と同様の方法でFETを作製し、評価した。また、実施例1と同様に、ソースドレイン電極作製前のスピコート膜(有機半導体層/有機絶縁層)について、深さ方向の元素濃度変化を測定した。

[0128] SIMS測定から、塗液(C5)を用いて形成された膜では、ポリスチレンの層の上に、6, 13-ビス(パーフルオロオクチル)ペンタセンの層が形成されていることが確認された。また、作製した有機FETの移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ソースドレイン間のON電流とOFF電流との比は 10^4 であった。

[0129] (実施例6)

実施例6では、トップゲート型のFETを作製した一例について説明する。実施例6では、第1の有機分子としてポリチオフェン誘導体(ポリ(3-オクチルチオフェン))を用い、第2の有機分子としてフルオロアルキル鎖を有するサイトップ(商品名。旭硝子株式会社製。Aグレード)を用いた。

[0130] (1)塗液の作製

ポリ(3-オクチルチオフェン)が1wt%となるように、且つ、サイトップが1wt%となるように、これらをテトラヒドロフランに溶解し、塗液(C6)を作製した。

[0131] (2)有機FETの作製

大きさ50mm角、厚さ0.5mmの石英ガラス基板の片面に、厚さ1nmのクロムの膜を形成し、その上に、厚さ100nmの金の膜を形成した。これらは、真空スパッタ法で

形成した。

[0132] 次に、フォトリソグラフィ法によって上記金属膜をパターニングし、ソース電極およびドレイン電極を形成した。チャンネル長は $100\mu\text{m}$ 、チャンネル幅は 3mm とした。なお、この電極において、クロム膜は、金の膜と基板とを密着させる役割を果たしている。

[0133] 次に、この基板に、実施例1と同様に、スピコート法によって上記塗液(C6)を塗布した。次に、塗液(C6)が塗布された基板を室温で1時間乾燥した。次に、ソースドレイン電極の配置を考慮した位置にゲート電極を形成した。ゲート電極は、シャドーマスクを用いた電子ビーム蒸着法によって金を蒸着することによって形成した。このようにして、トップゲート型の有機FETを作製した。

[0134] (3)スピコート膜および有機FETの評価結果

ゲート電極作製前のスピコート膜(有機半導体層／有機絶縁層)について、深さ方向の元素濃度変化を測定した。その結果、膜の表面側にはサイトップの層が存在し、石英基板側にはポリ(3-オクチルチオフェン)の層が存在していることが分かった。

[0135] また、作製した有機FETの移動度は $0.005\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、ソースドレイン間のON電流とOFF電流との比は 10^4 であった。

[0136] なお、実施例1～6において、スピコート法によって塗液を基板上に塗布したが、スクリーン印刷法やインクジェット法、ディップ法、はけ塗り法、ロールコーター法、ドクターブレード法といった他の方法を用いて塗液を塗布してもよい。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明の塗液は、有機半導体層と有機絶縁層とが積層された積層膜を形成するための材料として利用できる。この塗液は、電界効果トランジスタの半導体層および絶縁層を形成する材料として好ましく用いられる。また、本発明は、電界効果トランジスタおよびそれを用いた電子機器に利用でき、特に、プラスチックなどのフレキシブル基板上に形成される電界効果トランジスタおよびそれを用いた電子機器に好ましく用いられる。本発明が適用される電子機器としては、たとえば、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイ、電子ペーパーが挙げられる。

請求の範囲

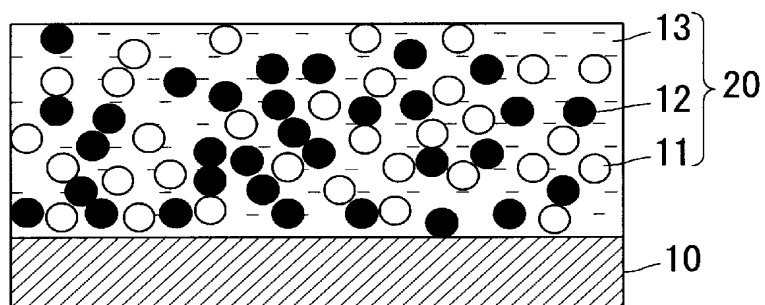
- [1] 溶媒と、前記溶媒に溶解された第1および第2の有機分子とを含む塗液であって、前記第1の有機分子が、半導体材料または半導体材料の前駆体であり、前記第2の有機分子が、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体であり、前記第1の有機分子と前記第2の有機分子とは互いに相溶性が無い塗液。
- [2] 前記第1の有機分子および前記第2の有機分子のいずれか一方の有機分子が、炭化水素基およびフッ化炭素基から選ばれる少なくとも1つの基を含有し、他方の有機分子が少なくとも1つの極性基を含有する請求項1に記載の塗液。
- [3] 前記一方の有機分子が極性基を含有しない請求項2に記載の塗液。
- [4] 前記極性基が水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれる少なくとも1つの基である請求項2に記載の塗液。
- [5] 前記第1の有機分子および前記第2の有機分子のいずれか一方の有機分子が、炭化水素基を含有しフッ化炭素基を含有せず、他方の有機分子がフッ化炭素基を含有する請求項1に記載の塗液。
- [6] 前記第1の有機分子がポリチオフェン誘導体である請求項1に記載の塗液。
- [7] 前記第2の有機分子がポリスチレンである請求項6に記載の塗液。
- [8] 前記第1の有機分子がペンタセン誘導体である請求項1に記載の塗液。
- [9] 前記第2の有機分子がポリスチレンである請求項8に記載の塗液。
- [10] 有機半導体層と前記有機半導体層に隣接する有機絶縁層とを含む電界効果トランジスタの製造方法であって、
- (i) 溶媒と、前記溶媒に溶解された第1および第2の有機分子とを含む塗液を塗布する工程と、
- (ii) 塗布された前記塗液中の前記溶媒を除去することによって、前記第1の有機分子を主成分とする第1の層と、第1の層に隣接し、前記第2の有機分子を主成分とする第2の層とを形成する工程とを含み、
- 前記第1の有機分子が、半導体材料または半導体材料の前駆体であり、
- 前記第2の有機分子が、絶縁体材料または絶縁体材料の前駆体であり、
- 前記第1の有機分子と前記第2の有機分子とは互いに相溶性が無い、電界効果ト

ランジスタの製造方法。

- [11] 前記第1の有機分子が半導体材料の前駆体であり、
前記第1の層中の前記第1の有機分子を処理して前記第1の層を有機半導体層とする工程をさらに含む請求項10に記載の製造方法。
- [12] 請求項10に記載の製造方法によって製造された電界効果トランジスタ。
- [13] 有機半導体層と前記有機半導体層に隣接する有機絶縁層とを含む電界効果トランジスタであって、
前記有機半導体層が、半導体材料である第1の有機分子を主成分とする層であり、
前記有機絶縁層が、絶縁体材料である第2の有機分子を主成分とする層であり、
前記有機半導体層と前記有機絶縁層との界面から前記有機絶縁層の外側表面に向かって、前記第1の有機分子の割合が徐々に減少しており、
前記有機半導体層と前記有機絶縁層との界面から前記有機半導体層の外側表面に向かって、前記第2の有機分子の割合が徐々に減少しており、
前記第1の有機分子と前記第2の有機分子とは互いに相溶性が無い、電界効果トランジスタ。

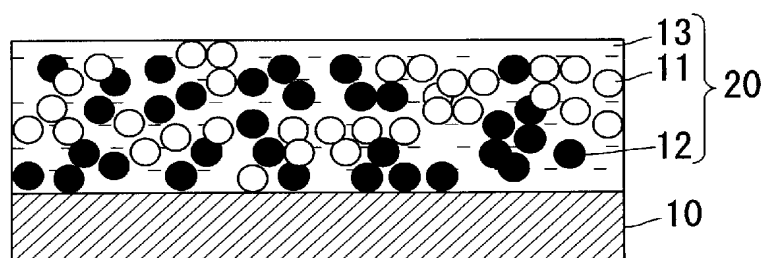
[図1A]

Fig. 1A



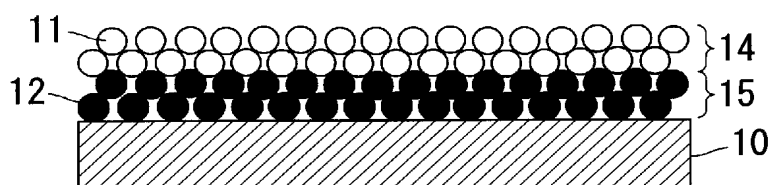
[図1B]

Fig. 1B



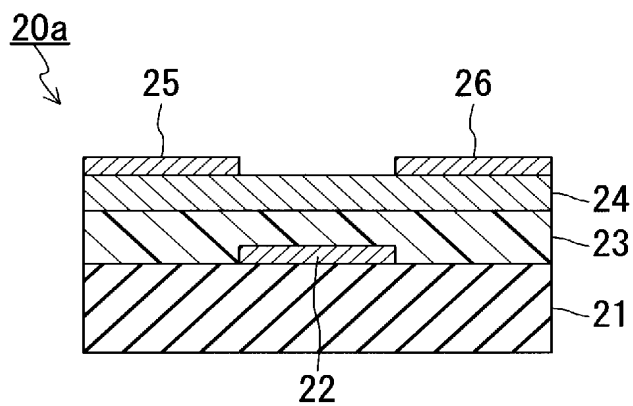
[図1C]

Fig. 1C

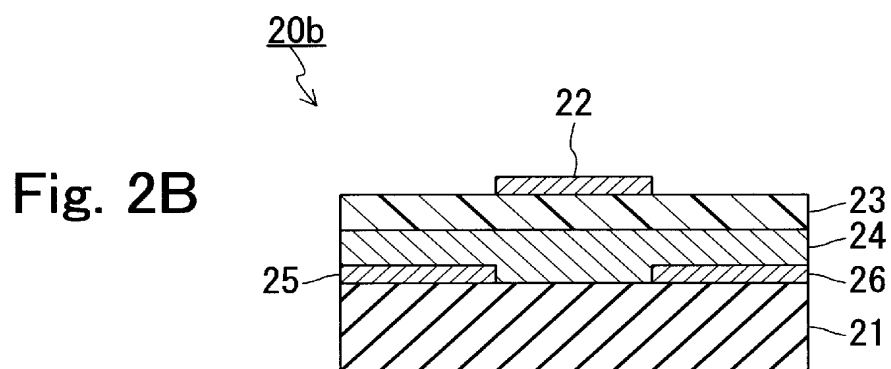


[図2A]

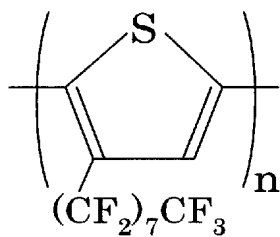
Fig. 2A



[[2B]]



[[3]]

**Fig. 3**

[図4]

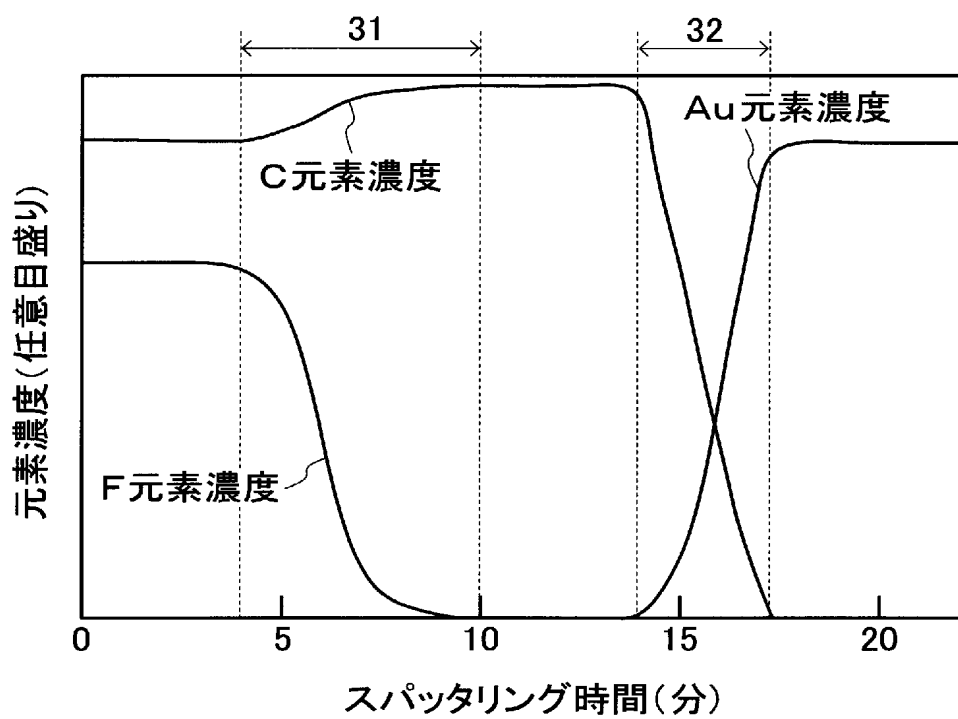


Fig. 4

[図5]

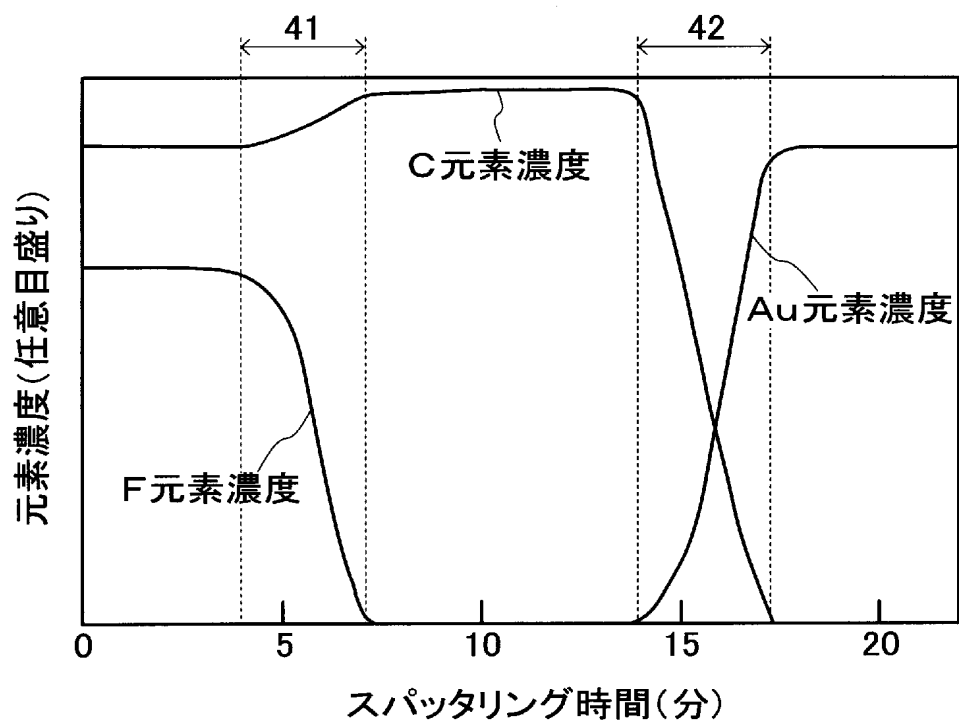


Fig. 5

[図6]

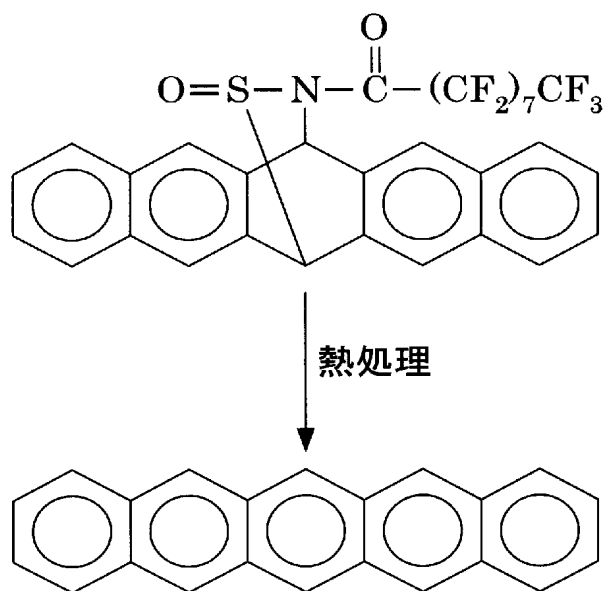


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/336 (2006.01), **H01L29/786** (2006.01), **H01L21/312** (2006.01),
H01L21/368 (2006.01), **H01L51/05** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/336 (2006.01), **H01L29/786** (2006.01), **H01L21/312** (2006.01),
H01L21/368 (2006.01), **H01L51/05** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-179542 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 24 June, 2004 (24.06.04), Par. Nos. [0002] to [0043]; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-13
E, X	JP 2005-243822 A (Seiko Epson Corp.), 08 September, 2005 (08.09.05), Par. Nos. [0008] to [0144]; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2005 (18.11.05)

Date of mailing of the international search report
29 November, 2005 (29.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01L21/336** (2006.01), **H01L29/786** (2006.01), **H01L21/312** (2006.01), **H01L21/368** (2006.01),
H01L51/05 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01L21/336** (2006.01), **H01L29/786** (2006.01), **H01L21/312** (2006.01), **H01L21/368** (2006.01),
H01L51/05 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2004-179542 A (独立行政法人産業技術総合研究所), 2004.06.24, 段落番号【0002】-【0043】, 図1-6 (ファミリーなし)	1-13
E, X	J P 2005-243822 A (セイコーエプソン株式会社), 2005.09.08, 段落番号【0008】-【0144】, 図1-8 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.11.2005

国際調査報告の発送日

29.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

棚田 一也

4 L

9361

電話番号 03-3581-1101 内線 3498